

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.54-34327

Publication Date: October 26, 1979

Application No.: 47-3921

Application Date: December 28, 1971

TITLE: PHOTOPOLYMERIZABLE COPYING COMPOSITION

Applicant: Kalle Aktiengesellschaft,
Wiesbaden-Biebrich, Germany

Abstract:

The invention relates to a photopolymerizable copying composition comprising at least one polymerizable compound, at least one photoinitiator and at least one copolymer of methacrylic acid and an alkyl methacrylate having an alkyl group of four to 15 carbon atoms.

⑫ 特許公報 (B2)

昭54-34327

⑤ Int.Cl. ²	識別記号	⑤ 日本分類	庁内整理番号	②④ 公告 昭和54年(1979)10月26日
G 03 C 1/68		103 B 1	6791-2H	
C 08 F 2/48		116 A 415	6358-4J	発明の数 1
C 08 F 220/06		59 G 41	6779-4J	
C 08 F 220/10		26(3) A 22	6779-4J	(全 8 頁)
G 03 F 7/10	104	26(3) C 162.1	7267-2H	
H 05 K 3/06		26(3) C 151	7638-5F	

1

2

⑤ 光重合可能な複写材料

② 特 願 昭 4 7 - 3 9 2 1

② 出 願 昭 4 6 (1 9 7 1) 1 2 月 2 8 日

公 開 昭 4 8 - 4 5 2 2 7

④ 昭 4 8 (1 9 7 3) 6 月 2 8 日

優先権主張 ③ 1 9 7 0 年 1 2 月 2 8 日 ③ 西ド
イツ (D E) ③ P 2 0 6 4 0 8 0.6⑦ 発 明 者 ライムント・ヨーゼフ・フアウス
ト
ドイツ連邦共和国グリースバーデ
ン・ビーブリッヒ・アードルフス
ブラツツ 5⑦ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国フランクフルト/
マイン 8 0⑦ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ
フ

⑤ 特許請求の範囲

1 主成分として少なくとも 1 種の重合可能な化合物、少なくとも 1 種の光学反応開始剤及び少なくとも 1 種のメタクリル酸-メタクリル酸アルキル-共重合体を含む光重合可能な複写材料において、この複写材料は、a) メタクリル酸 b) メタクリル酸メチル又はメタクリル酸エチル及び c) アルキル基中の炭素原子数 4 ~ 15 を有するメタクリル酸アルキルからの酸価 100 ~ 250 のテルポリマーを含有することを特徴とする光重合可能な複写材料。

発明の詳細な説明

本発明は、液状で又は固体層として担持材上に存在し、主成分として少なくとも 1 種の重合可能な化合物、少なくとも 1 種の光学反応開始剤及び
35 少なくとも 1 種の結合剤(これはアルカリ水溶液

中に可溶であるか又は少なくとも膨潤しうる)を含む、新規の光重合可能な複写材料に関する。

光重合可能な複写物質又は材料をレブログラフイに使用する際例えば写真製版の際には、一般に、
5 露光後に主として水性の殊にアルカリ水溶液で現像することのできるような材料が有利である。

水溶液は、有機溶剤に比べて価格が安く、危険性及び殊に生理学的危険性の少ない点で有利である。アルカリ性溶液は、更に、多くの屢々使用さ
10 れる金属表面への特に良好な浄化作用の利点を有する。

アルカリ水性で現像できる複写層は公知である。所望の性質は一般に、アルカリ水溶液中に可溶であるか又は少なくとも膨潤しうる結合剤の添加に
15 より達成される。このためには、大体において、カルボン酸一、無水カルボン酸一又はフェノール性又はアルコール性のヒドロキシ基を有するポリマーが使用される。例えばジカルボン酸のセルロースエステル及びアクリル酸もしくはメタクリル
20 酸と相応するメチルエステルとの共重合体がその例である。

この種の結合剤を含む複写層は、表面的に精製されたアルミニウム担持材上にオフセット印刷版を製造するのに役立つ。しかしながら担持材として
25 の他の金属例えばクロム、真ちゆう及び殊に銅の使用の際には、この種の層の付着性は不充分である。このことは、現像の際に非露光層分のみならず、露光層分も少なくとも部分的に溶解することから明らかである。

この複写材料をレジスト層(耐蝕層)の製造に、例えば多メタル印刷版、凸版及び凹版、プリント配線の製造の際に、かつ成形品エッチングに使用
すべき際には、更に問題がある。現像の後に残る残層をエッチング保護層もしくは、リザーブ(耐
35 蝕膜)としてエッチング剤での腐蝕の前に保護すべきである。通例エッチング剤をエッチングの経

3

過中にリザーブの辺部の下にも浸漬し、担持材により保持されていないリザーブの突出部（レジストカーンとも称される）を生じるいわゆるサイドエッチングが起ることをさけることができない。この突出部は機械的に特に敏感であり、例えばスプレーエッチングの際には容易に切れ、これによりエッチング剤は再び担持材表面の新しい部分に到達する。この使用目的にとって、特に公知の結合剤で製造したアルカリで現像しうる層は比較的

もろく、描画部の下で容易にはがれることは重大な欠点である。光重合体層に可塑剤を添加することによりこの欠点を除去する試みをしたが、これによつては、層の付着が一般になお劣悪化される。これによつて、低分子量モノマーの大部分を含む光重合体層の他の望ましくない特性、即ち粘着傾向も強化される。

最後に主として結合剤として使用されるアクリル酸もしくはメタクリル酸とそのメチルエステルとの共重合体の場合にも、共重合割合の変化に、アルカリ水溶液での所望の現像性を得るためにその重合体の酸価が約150～250の一定範囲に存在すべきであるような限定を付すべきである。このことは、殊に、強いエッチング負荷が予想される厚い層にか、もしくは凸版印刷版を得る際に当てはまる。このような重合体は、まさに多くの目的にとつては脆すぎ、多くの金属殊に銅には不十分な程度に付着する。

本発明の課題は、前記の欠点がないか又は著るしく僅かな程度にしか示さない、光重合可能な質用の結合剤を見出すことであつた。

この本発明の目的は、主成分として少なくとも1種の重合可能な化合物、少なくとも1種の光学反応開始剤及び少なくとも1種のメタクリル酸-メタクリル酸アルキル-共重合体を含む光重合可能な複写材料である。本発明の複写材料は、メタクリル酸と少なくとも1種のメタクリル酸アルキルとの共重合体を含むことを特徴とし、ここでそのメタクリル酸アルキル又は少なくとも1種のメタクリル酸アルキルは、炭素原子数4～15のア

ルキル基を有する。有利な実施形式において、本発明の複写材料は、
a) メタクリル酸、b) メタクリル酸メチル又はメタクリル酸エチル及びc) アルキル基中に炭

4

素原子数4～15のメタクリル酸アルキルからの酸価100～250のテルポリマーを含む。

しかしながら、メタクリル酸及び高級アクリル酸アルキルからのみ製造された共重合体をも使用可能である。しかしながら、この場合において、アルキル基は一般に8より小さい炭素原子数を有すべきである。一般にこの重合体は、この傾向にとつて公知の1定の光モノマーと組合せる際に、粘着層を形成する傾向がある。もちろん、2成分よりなる重合体は、一定の目的にかつ層結合にとつてあまり良好に適合させることはできない。

本発明の複写材料を用いて得られる複写層は、露光後に、すべての種類の金属担持材上への優れた付着性及び高い可撓性を有する点で優れている。これに反して非露光の、即ち未硬化層分は、高い層厚でもアルカリ水性現像液で容易かつ完全に除去することができ、硬化した層分は、長時間の現像液の作用の際にも溶解せず、従つて、良好な耐現像剤性を示す。この複写材料を露光され現像され、リザーブされるフォトレジスト層の製造のために有利に使用する際に、硬化したレジストは、優れたエッチング強度及びこのために慣用の担持材上への付着性の点で優れている。この付着性は、殊に銅表面に対して重要であり、例えばプリント配線、多メタル印刷版及び凹版の製造のために使用され、この際、光重合体層の付着性は従来特に問題であつた。しかしながら、この層の付着性は他の金属担持材例えばクロム、亜鉛、真ちゆう、マグネシウム及び鋼に対して非常に良好である。

本発明の複写材料から得られるリザーブのサイドエッチングの際に、エッチング溶液での噴射の際に切れない堅牢で、フレキシブルなレジスト突出部が生じる。しかしながら複写層の可撓性はエッチングの際だけではなく、他の使用目的の際例えばオフセット版又は凸版の製造の際にも有利である。それというのは、印刷版を曲げる際に脆弱な層内には僅かな亀裂が生じるからである。

本発明の複写材料は、公知方法で溶液又は分散液として市販することができ、使用者により殊にエッチング保護層の製造に、例えばプリント配線、成形品エッチングのため、凹版ドラムのエッチング等に使用される。実際には同じ使用目的に好適なもう1つの他の形の製品は、いわゆる、中間担持材上にある完成したフォトレジスト層（これは

5

使用者により、所望のエッチングすべきベース上に塗布され、次いで露光され、大抵はプラスチックシートからなる中間担持材の除去後に現像される)から成る乾燥レジスト材料である。本発明の複写材料は、殊にこの使用形に好適である。しかしながらこれはプレゼンスタイズされた複写材料の形で、好適な担持材上に、例えばアルミニウム又は亜鉛上でもオフセット版又は凸版の光学的製造のために工業的に製造できる。これは更にレリーフ像、シルクスクリーンテンシルその他類似物の製造に好適である。

光重合体層の多くの特性を得るのに、アクリル酸一及びメタクリル酸エステルからの結合剤は実際に等価であるが、意外にも本発明により所望の複写層の良好な付着性を得るのににはメタクリル酸もしくはそのエステルのみが好適であることが判明した。従来公知の文献から例えば高級アクリル酸アルキルもしくはメタクリル酸アルキル例えばアクリル酸ブチル及び他の酸モノマーからの光重合体用の結合剤が記載されているドイツ特許出願20 1194707号明細書にも、これら共重合体がその特性において、例えばアクリル酸メチル単位を有するものの性質とは異なることは何ら暗示されていない。

本発明で使用する共重合体の酸価は、約100~250の間にあるべきである。例えば約200より厚い層を製造する場合に、充分に迅速な現像を達成するためには150~250の酸価に調節するのが有利である。

本発明に有利に使用されるテルポリマー中では成分b) (メタクリル酸メチルが有利) 対成分c)の重量割合は、一般に約4:1~1:10である。この重量割合は、主として使用したモノマーの割合による。それというのは、メタクリル酸アルキルは、その重合速度において、あまり異ならないからである。しかしながらメタクリル酸の重合導入される量割合は、重合条件に応じて使用モノマー割合とは著るしく異なるから、正確な表現は酸価の測定についてのみ可能である。

高級メタクリル酸アルキルのうち、共重合体としては、アルキル基中に炭素原子数約5~8を有するもの特にメタクリル酸ヘキシルを使用するのが有利である。この種のメタクリル酸アルキルをメタクリル酸メチルと組合せて使用する際に、成

6

分b)とc)との有利な割合は1:2~1:8である。高級メタクリル酸アルキルでは、通例少量使用され、逆である。

本発明で使用する結合剤の分子量は広範に変じることができる。一般に、これは20000~200000の範囲内にあるべきである。

本発明の複写材料はモノマー、光学反応開始剤及び前記の結合剤以外になお一連の添加物例えば次のものを含んでいてよい。

物質の熱的重合を阻止する抑止剤、

水素供与体、

この種の層の感光性を変える物質、

染料、

着色されたか又は着色されていない顔料、

色形成剤及び

指示薬。

これら成分は、光学反応開始に重要な化学線波長領域を可能なだけ少なく吸収するように選択するのが有利である。

本発明の複写材料中の光学反応開始剤として多くの物質を使用することができる。例えばベンゾイン、ベンゾインエーテル、多核キノン、例えば2-エチル-アントラキノン、アクリジン誘導体例えば9-フェニル-アクリジン、9-p-メトキシフェニル-アクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジン、フェナジン誘導体例えば9,10-ジメチル-ベンズフェナジン、9-メチル-ベンズフェナジン、10-メトキシ-ベンズフェナジン、キノキサリン誘導体例えば6,4',4''-トリメトキシ-2,3-ジフェニル-キノキサリン、4',4''-ジメトキシ-2,3-ジフェニル-5-アザ-キノキサリン、キナゾリン誘導体及び類似物を使用することができる。

本発明の複写材料に好適な光重合可能なモノマーは公知であり、例えば米国特許第2760863号及び同3060023号明細書に記載されている。その例はアクリル酸一及びメタクリル酸エステル例えばジグリセリンジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びベンタエリスリット及び多価の脂肪族アルコールのアクリレート又はメタクリレートである。ジイソシアネートと前記のような多価アルコールの部分エステルとの反応生成物が有利に使用される。

一般にメタクリレートはアクリレートに比べて有利である。複写材料は本発明により使用される共重合体と並んで、少量の他の結合剤例えばアルカリ水中には不溶のものを含んでいてもよい。もちろん、ここでは、この種の添加物により、前記の共重合体により得られる利点がありそこなわれないように注意すべきである。

本発明の複写材料が空気酸素に対して比較的鈍感であつても、多くの場合に、この材料から光重合の間に空気酸素の影響を充分に除去するのが有利である。この材料をプレセンシタイズされた複写材料の形で使用する場合、酸素に対して僅かに透過性の好適な被覆膜を施すことが推奨される。これは自己担持性であつてよく、複写層の現像の前に除去されるか又は特に、現像液中に溶かすか又は少なくとも硬化しなかつた個所で現像の際に除去することのできる材料から成つていてよい。このために好適な材料は、例えばワックス、ポリビニルアルコール、ポリ磷酸塩及び糖である。この材料が伝達性のフォトレジスト層として中間担持材上に存在する際に、これは有利に他の層側で薄い除去しうる例えばポリエチレン製の保護シートにより被覆されてよい。

本発明の複写材料で製造した複写材料の担持材としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、銅及びポリエチレンテレフタレート又はセルローズアセテート製のプラスチックシート並びにシルクスクリーン印刷担持材例えばペロンガーゼが好適である。担持材表面は層の付着性を正しく調節するかもしれない、担持材の反射可能性（ハレーション）を複写層の化学線領域で低下させるために、化学的又は機械的に前処理することができる。

本発明の複写材料の使用下における感光材料の製造は公知方法で行なう。例えばこれを溶剤中に取り、溶液もしくは分散液を注型、噴射、含浸、ローラーでの塗布等により、所定の担持材上にフィルムとして施すことができ、引続き乾燥させることができる。厚い層（例えば250μ以上）は押出し又は圧縮により、自己担持性シートとして製造できこれは担持材上に積層される。複写層は公知方法で露光し、現像させる。現像剤としては、特に例えば磷酸アルカリ又は珪酸アルカリのアルカリ水溶液が好適であり、これらに、場合により、混合可能な有機溶剤少量を添加することが

できる。

本発明の複写材料は、前記のように、種々の使用分野で使用できる。特に有利に、金属担持材上でのフォトレジスト層もしくは腐蝕保護層の製造に使用される。特に、これは、銅製担持材上での使用に好適であり、例えばこれはプリント配線、凹版及び多メタルオフセット印刷版の製造に使用される。露光した部分の層の優れた付着性及び可撓性は特にこの優れた使用形式で確認される。この複写材料は特にいわゆる前記のような乾燥レジスト材料の形で使用でき、取扱うことができる。それというのは、乾燥時にも良好に付着する層を金属担持材上に移動させることができるからである。この場合、透明な中間担持材シートとしては特にポリエステルシートが好適である。

次に実施例につき、本発明の複写材料の個々の実施形式を説明する。特別に記載のないかぎり、「g」及び「部」は重量単位で示されている。容量部として1mlを選択する際重量部は1gとする。共重合体中のモノマーの重量部は、重合時に使用された量である。

例 1

プリント配線、オートタイプ凹版の製造及び成形品エッチングに好適なフォトレジスト溶液を次の成分から製造する：

メタクリル酸メチル	メタクリル酸n-ヘキシル及びメタクリル酸(75:375:90)からのテルポリマー(酸価209)	2.8重量部
後に記載のモノマー		2.8重量部
9-フェニル-アクリジン		0.2重量部
トリエチレングリコールジアセテート		0.25重量部
トリ-[4-(3-メチル-フェニルアミノ)-フェニル]-メチルアセテート		0.03重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル		30容量部

溶液を含浸又は振りとはし塗布法により3~10μ特に5μ(乾燥)の層厚になるまで、35μの厚さの銅シートを塗布したフェノブラスト層物質製のプレート上に施し、100℃で2分間乾燥させる。

使用したフォトモノマーは次のようにして製造する：攪拌機、還流冷却器及び乾燥管を備えた三頸フラスコ中で、乾燥ベンゾール6750容量部、ヒドロキシエチルメタクリレート1170重量部、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソ

9

シアネート 9.45 重量部及びジエチルシクロヘキシルアミン 4.5 重量部を銅粉末 4.5 重量部の添加のもとに 4 時間加熱し、軽く沸騰させる。冷却後に銅を濾去し、ベンゾール溶液を飽和 NaCl 溶液各 1000 容量部で 2 回、かつ水で 1 回振出す。ヒドロキノンモノメチルエーテル 10.5 重量部をベンゾール溶液に加え、ベンゾールを回転真空蒸発器中で 50℃ で少量宛除去する。

この使用したテルポリマーは次のようにして製造される：還流冷却器、攪拌機及びガス導入管を有する三頸フラスコ中で、窒素の導入下にアクリル酸メチル 7.5 重量部、メタクリル酸 n-ヘキシル 3.75 重量部及びメタクリル酸 9.0 重量部を沸点 100~140℃ のベンジン 3000 容量部中で開始剤としてのアゾイソブチロニトリル 6 重量部及び調節剤としての n-ドデシルメルカプタン 2 重量部を用いて 80℃ で 7 時間重合させる。混合物の冷却後に沈殿した重合体を濾去し、少量宛の軽質ベンジンで洗浄する。生成物を真空乾燥箱中で 50℃ で乾燥させる。

収量 267g

酸価 209

エチレングリコールモノエチルエーテル中のテルポリマーの 1% 溶液の還元比粘度 (RSV 値) は 2.58 cst である。

層をクリムシュ社 (Fa. Krimm & Co.; フランクフルト/マイン在) 製のキセノン複写装置ビコーブ (BiKop; Z 型 8 KW) で、ランプと複写枠との間 80cm の間隔で 1 分間、21 段のハーフトーングレーくさびよりなり、濃淡増加率 0.15 の濃淡範囲 0.05~3.05、かつ 60 及び 120 の線及び点-ラスターオリジナルの下で露光する。

露光した複写層を水性アルカリ現像剤 (次の組成及び pH 11.3 を有する) で現像する：

水 1000 重量部、メタ珪酸ナトリウム・9 水和物 1.5 重量部、ポリグリコール 6000 3 重量部、レブリン酸 0.6 重量部、水酸化ストロンチウム・8 水和物 0.3 重量部。この版をこの現像剤で 30~60 秒間拭い、その後水で洗浄する。次いで、1% 燐酸で固定し、引き続き黒い脂性インキで着色する。

非常に良好な溶解性の優れた付着性リザーブが得られる。耐現像剤性は良好で、10 倍の現像時

10

間でなおリザーブ上への現像剤の侵蝕は観察できない。現像後に露呈された銅表面は、42℃ で 42° Be の FeCl₃-溶液でエッチングされる。ヘムクト社 (ゾリンゲン在) 製 412 G 型のスプレーエッチング装置でのエッチング時間は約 45 秒である。レジスト層の耐蝕性は優れており、上部エッチングの際には良好な可撓性で、切れないレジスト突出部が得られる。前記条件下に、完全に硬化した 9 段のくさび段が得られる。

前記の使用ポリマー性結合剤の代りに、メチルメタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ブチル及びメタクリル酸 (75:375:90) からなり、酸価 198 のテルポリマー又はメタクリル酸メチル、メタクリル酸デシル及びメタクリル酸 (75:375:90) からなり、酸価 170 のテルポリマーを同量使用することもできる。前記と同様な加工の際に、いずれの場合にも 9 段の完全に感光されたくさび段が得られる。

前記のエッチング保護層は、前記の良好な特性と並んで、強酸性金属浴 (pH 1 以下) 中、例えば輝錫浴中、鉛-錫-浴中及びシュレッター社 (Firma Schlöter) の微細粒子銅プラスチック浴中及びプラスベルグ社 (Firma Blasberg) の金浴中でも良好な電気抵抗を示す。更に、このフォトレジスト溶液の優れた貯蔵性も挙げられ、これは、ラジカル性抑制剤の添加によつて改良することもできる。前記の液状のフォトレジスト物質は、これを例 2 におけると同様に加工する際に乾燥レジストとしても使用できる。乾燥レジストとしては、前記の混合物は同様に良好な特性を示す。

例 2

メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n-ヘキシル及びメタクリル酸 (25:125:30) からなり、酸価 202 のテルポリマー

8.4 重量部

例 1 で使用したと同じモノマー 8.4 重量部

1,2-ベンズアクリジン 0.3 重量部

トリエチレングリコールジアセテート 0.75 重量部

ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート 0.3 重量部

例 1 で使用したと同じ染料 0.12 重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテル 60 容量部中に溶かした溶液を 2 軸延伸した厚さ 25 μ のポリエチレンテレフタレートシート上に振りおよび塗布すると、100℃ で 2 分乾燥の後に、厚

11

さ10 μ が得られる。優れた可撓性で、室温で粘着性のない表面を有する乾燥レジストフィルムが得られる。この乾燥レジストを、ジェネラル・ビンディング・コーポレーション (General Binding Corporation; U.S.A.) のラミネータ 9LD型を用いて、130℃で厚さ35 μ の銅シート上に塗布したフェノブラスト層材料プレート上に塗布し、5KWのキセノン点灯COP 5000 (スタウプ社; Neu-Isenburg 在) で1分間露光し、ポリエステルシート除去の後に例1と同様に現像させる。リザーブは耐現像性、耐蝕性及び電気抵抗に関して、例1に記載と同様な良好な特性を有する。

得られたくさび段: 8

ここでも、感光性の乾燥抵抗材料の優れた貯蔵性が観察される。

例 3

例2で使用したと同じテルポリマー	2.8重量部
例1で使用したと同じモノマー	2.8重量部
ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	0.5重量部
例1で使用したと同じ染料	0.03重量部
9-フェニルアクリジン	0.025重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテル 12容量部に溶かした溶液を厚さ25 μ のポリエチレンテレフタルシート上に振りかけ塗布し、乾燥後 (8分フエーン、乾燥箱中100℃で3分) に厚さ25 μ を得るようにする。乾燥レジストシートを例2に記載のように銅張りした層物質プレート上に塗布する。2分後にオリジナルの清明に現像された像が得られる。現像抵抗及びエッチング抵抗並びに例1及び例2に記載の性質は優れている。得られたくさび段: 8

この混合は、厚すぎる層 (35, 60及び120 μ) に加工することもでき、乾燥レジストとして使用することができる。

例 4

トリメチロールエタントリアクリレート	2.8重量部
メタクリル酸メチル150重量部	
メタクリル酸n-ヘキシル750重量部	
及びメタクリル酸300重量部とからの酸価161のテルポリマー	2.8重量部
9-フェニルアクリジン	0.1重量部
ビス- (P-ジメチルアミノ-ベンザル)	
-アセトン	0.02重量部

12

及び

エチレングリコールモノエチルエーテル 30.0容量部から被覆溶液を作り、真ちゆう/クロム-バイメタルプレート上に振りとはし塗布し、乾燥させる。その後1分間、例1に記載と同様にしてポジオリジナルの下で露光し、現像する。遊離したクロムをCaCl₂ 17.4%、ZnCl₂ 35.3%、HCl 2.1%及び水45.2%の溶液で約2分間以内にエッチング除去し、リザーブをエチレングリコールモノエチルエーテル/アセトンで除去する。引続き1%磷酸で拭い、脂性インキで着色する。

前記の結合剤の代りに同量のメタクリル酸メチル200g、メタクリル酸デシル100g及びメタクリル酸120gからのテルポリマー (酸価203) を使用し、この際同様な結果が得られる。

前記のテルポリマーの代りに同量のメタクリル酸n-ブチルとメタクリル酸とからの共重合体 (酸価174) を使用する際に、いくらか粘着性傾向のある層が得られる。層の付着性は同様に良好である。

前記の結合剤の代りに同量のメタクリル酸メチルとメタクリル酸とからの共重合体 (酸価188.5) を使用する際に、クロム上に充分には付着しない複写層が得られる。

例 5

例2で使用したと同じテルポリマー	2.8重量部
例1で使用したと同じモノマー	2.8重量部
1,2-ベンズアクリジン	0.12重量部
メルカプトベンズチアゾール	0.1重量部
トリエチレングリコールジアセテート	0.25重量部
及び例1で使用したと同じ染料	0.04重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテル20容量部中に溶かした溶液をいくらか生じる不溶分の濾過により精製する。その後、被覆溶液を後に記載の担持材上に振りとはし塗布する。得られるプレートを100℃で2分間乾燥箱中で乾燥させ、層重量は4~10g/cm²である。

層を例1に記載と同様に露光し、現像させる。次いで、1%磷酸で固定させ、引続き黒色脂性インキで着色させる。

担持材料として次のものが使用される:

- ワイヤブラシで機械的に粗面化したアルミニウム、
- 電氣的に粗面化し、陽極化した、酸化物3g/m²

13

を有するアルミニウム

c) クロム鋳

d) 鋼鋳

e) 錫メッキした鋼鋳

すべての担持材上に光重合体層の良好な付着が得られる。像のない個所の現像は清明に実施され、120のラスターの微細光点がとどこおりなく複写される。

前記のように露光したプレートの相対的感光性は担持材 a), c), d) 及び e) においては、5~6段のくさび段となり、強く精製した担持材 b) では7~8段のくさび段となる。

こうして得た印刷版は直接オフセット版を得るのに使用される。

例から明らかなように、酸素バリア層を複写層に施す必要はない。しかしながら、糖、メチルセルロース及びサポニンからの(2:1:0.5)被覆層を水96.85重量部中の溶液から施すと、平均して2~3段のくさび段が得られる。

複写層は、被覆層を有するか又は有しない非粘着性の堅い感触の表面を有する。この層の耐現像剤性は非常に良好である。

この平版印刷版は、ジュアライト印刷機(Dualithmaschine)を用いるオフセット印刷で100000枚の満足な印刷が得られる。複写層の貯蔵性は優れている。

例 6

トリメチロールエタントリアクリレート 1.4 重量部

例4で使用したテルポリマー(酸価161) 1.4 重量部

9-フェニル-アクリジン 0.05 重量部

ビス-(P-ジメチルアミノ-ベンザル)-

アセトン 0.01 重量部

例1に記載の染料 0.015 重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテル15.0容量部に溶かした溶液を例5と同様に電氣的に粗面化し、陽極化された、酸化物3g/m²を有するアルミニウム上に施し、乾燥させる。層を例1に記載したと同様に露光し、現像させる。7段の完全に露光されかつ付加的に認識可能のくさび段が得られる。

前記の結合剤の代りに同量の例4に記載のテルポリマー(酸価203)を使用することもできる。6段の完全なかつ認識可能のくさび段が得られる。

例 7

14

2,2,5,5-テトラ-アクリロキシメチル

シクロペンタノン 1.4 重量部

例4で使用したと同じテルポリマー(酸価161)

1.4 重量部

9-フェニル-アクリジン

0.05 重量部

例1で使用したと同じ染料

0.05 重量部

及びエチレングリコールモノエチルエーテル15.0容量部からの溶液を例5と同様に電氣的に粗面化し、陽極化した、酸化物3g/m²を有するアルミニウム上に施し、乾燥させる。ネガオリジナルの下で例2で使用したと同じ光源で1分間露光し、例1におけると同様に現像する。得られたくさび段: 4(6)

使用したモノマーは次のようにして製造される:

攪拌機、水分離機及び還流冷却器を備えた三頸フラスコ中で、

2,2,5,5-テトラ-ヒドロキシメチル-

シクロペンタノン 200 重量部

アクリル酸 430 重量部

ベンゾール 600 重量部

濃硫酸 10 重量部

酸化銅(I) 2 重量部

を入れ、混合物を攪拌しながら還流下に加熱する。約3~5時間以内に計算量の水を共沸分離除去する。反応混合物の冷却後に、過剰の酸を10~20%の塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続き15~25%の重炭酸カリウム溶液で除去する。分離し、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥後に、これからp-メトキシフェノール5重量部の添加のもとに真空蒸留によりベンゾールを除去する。残渣として、ポリアルコールの所望テトラエステルが理論量の90%の収率で得られる。

例 8

書籍印刷に好適な印刷シートを次の成分から製造する。

例2で使用したと同じテルポリマー 10 重量部

例1で使用したと同じモノマー 6 重量部

トリエチレングリコールジアセテート 1.0 重量部

ベンゾインイソプロピルエーテル 0.06 重量部

これら成分をエチレングリコールモノエチルエーテル25ml中に溶かし、溶液を水平に置かれた電氣的に粗面化され、アルマイト化されたアルミニウム担持材上に注ぎ、良好に乾燥させる。乾燥した約1mmの厚さの層を組合された線ラスター活字

15

オリジナルの下でモル社 (Firma Moll; Solingen-Wald 在) 製の管状露光装置を用い、フィリップス TLAK-40W/05 型の狭く相互に存在する蛍光灯を用いて 5 cm の間隔で 10 分間露光する。水性アルカリ性現像剤を用いて、例 1 に記載と同様に現像する。約 15 ~ 20 分間後に露光したシートを現像浴中でブラシでかるく擦ると、0.5 mm のレリーフ深さの輪郭の鋭いレリーフが得られ、56 線/cm までの解像能が得られる。

例 9

凸版を、1 段一亜鉛エッチング板上へのレジスト層での被覆により製造する。レジスト層は次の組成を有する：

例 1 で使用したと同じテルポリマー (酸価 209)

2.8 重量部

16

例 1 で使用したと同じモノマー 2.8 重量部

9-フェニル-アクリジン 0.1 重量部

ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート 0.1 重量部

例 1 で使用した染料 0.04 重量部

エチレングリコールモノエチルエーテル 13.0 重量部

溶液を濾過後に亜鉛板上に振りとばし塗布する。

例 2 に記載と同じ光源の下で、線ラスターオリジナルの下でコダック階段くさびを付して露光する。

例 1 に記載の現像剤で 1 分現像の後に、オリジ

10 ルの満足な像が得られる。得られるくさび段：6

凸版の製造のために露呈された亜鉛表面を室温で

5 分間 6% 硝酸でエッチングする。27℃で 6%

硝酸を用いる 1 段エッチング装置を用いる並行実

験で 30 分後に前記のような書籍印刷に好適な印

15 刷版が得られる。